

Акамова Елена Владимировна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА
ОСНОВЕ КАРБО- И ГЕТЕРОЦЕПНЫХ АЗОЛСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРОВ**

1.4.3. – органическая химия

1.4.7. – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет»

Научный Кижняев Валерий Николаевич

руководитель: доктор химических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов,
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

Официальные Бурдуковский Виталий Федорович

оппоненты: доктор химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе, главный научный сотрудник лаборатории химии полимеров
ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

Андрей Витальевич Теньковцев

доктор химических наук, доцент, заведующий лаборатории анизотропных и структурированных полимерных систем, ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН НИЦ «Курчатовский институт», Санкт-Петербург

Ведущая ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
организация: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита состоится 20 июня 2023 года в 9 часов на заседании диссертационного совета 24.1.165.01 на базе Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной-технической библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного совета; e-mail: dissovet@irioch.irk.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Гели проникли в повседневную жизнь человека в различных формах и используются повсеместно – это разнообразные средства гигиены, материалы медико-биологического назначения, носители лекарственных субстанций, компоненты биотехнологических процессов, суперабсорбенты и т. д. Гели в настоящий момент – наиболее востребованные полимерные системы в плане создания, так называемых «умных» материалов, способных направленно изменять свои свойства при незначительных изменениях характеристик окружающей среды. Способность гелей к обратимому процессу «набухание – коллапсирование» в узком диапазоне параметров внешней среды имеет широчайшее практическое применение. Это системы преобразования различных видов энергии (электрической, световой, тепловой) в механическую работу, системы направленной и контролируемой доставки лекарственных субстанций в живой организм, биосовместимые материалы и протезы, элементы мембранных и биотехнологий. В свою очередь, гидрогели, способные претерпевать переход из набухшего в сколлапсированное состояние (и обратно) при варьировании параметров окружающей, как правило, являются продуктами набухания сетчатых полимеров, макромолекулы которых содержат функциональные группы, способные изменять степень ионизации (ионизирующиеся полимеры), либо обладают определенным гидрофильно-гидрофобным балансом (амфифильные полимеры). Поэтому решение задачи получения стимул-чувствительных гидрогелевых систем, в первую очередь, сводится к созданию определенной структуры полимерной матрицы, способной к резкому изменению конформационного состояния в ответ на внешнее воздействие. Таким образом, разработка новых подходов конструирования полимерных сеток, используемых для создания стимул-чувствительных гидрогелей, является весьма интересной и актуальной проблемой.

Степень разработанности темы исследования. Вариантов синтеза полимеров сетчатой структуры существует множество; они охватывают полимеризационные, поликонденсационные и модификационные подходы. К числу последних относится реакционное смешение полимеров, в основе которого лежит взаимодействие функциональных групп, принадлежащих разнородным макромолекулам. Указанный способ с успехом используют для получения блок- и привитых сополимеров. В случае же взаимодействия обладающих химическим сродством «якорных» функциональных групп, расположенных случайным образом в структуре разнородных макромолекул, образуются, так называемые, парные полимеры. Подобные реакции характеризуются низкой степенью связывания разнородных полимеров, что послужило причиной сложившегося негативного отношения к такому типу формирования смесевых полимерных композиций для создания конструкционных материалов. Однако этот вариант совмещения

высокомолекулярных соединений может быть интересным при формировании многокомпонентных полимерных систем, в которых необходимо проявление индивидуальных свойств компонентов. Причем, полимерная сетка может объединять цепочечные фрагменты ионизирующихся и неионных, гидрофильных и гидрофобных, гибко- и жесткоцепных полимеров, чувствительных к различным изменениям в окружающей среде. При использовании в качестве участников реакционного смешения хотя бы одного водорастворимого полимера образующиеся сетчатые продукты обладают термодинамическим сродством к воде, что проявляется в способности к ограниченному набуханию с образованием гидрогелей. Именно вариант реакционного смешения тетразол- и оксирансодержащих высокомолекулярных соединений с образованием сетчатых парных полимеров, предложен в настоящей работе, в качестве подхода создания полиэлектролитных и амфифильных гидрогелевых систем, обладающих стимул-чувствительными свойствами. Тетразольные и оксирановые циклы послужили теми самими «якорными» функциональными группами, обеспечивающими ковалентное связывание разнородных макромолекул, поскольку реакция между гетероциклами протекает в относительно мягких условиях и не требует дополнительного инициирования.

Цель работы – исследование процессов реакционного смешения карбо- и гетероцепных азолсодержащих полимеров с полимерными реагентами различной природы и изучение свойств, получаемых сетчатых парных полимеров и гидрогелевых систем на их основе.

Для реализации поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез карбо- и гетероцепных тетразол- и оксирансодержащих полимеров, включая тетразолилэтильные производные полисахаридов (крахмала, хитозана, арабиногалактана) и исследование свойств новых полиэлектролитов – тетразолированных полисахаридов.

2. Изучение свойств и закономерностей реакционного смешения термодинамически не смешивающихся полимеров – полистирола с полиалкилметакрилатами, содержащих, соответственно, «якорные» тетразольные и оксирановые циклы.

3. Синтез водосовместимых сетчатых парных полимеров полиэлектролитной и амфифильной природы посредством реакционного смешения тетразолсодержащих полимеров с поли-*N*-винилпирролидоном и исследование свойств получаемых гидрогелей.

4. Синтез парных полимеров с лактамными и аминотриазольными циклами и изучение поведения их гидрогелей в водных средах.

5. Исследование влияния низкомолекулярных солей на набухание полиэлектролитных и амфифильных гидрогелей парных полимеров.

6. Синтез гибридных полиэлектролитных сеток, посредством реакционного смешения с участием тетразолсодержащих полисахаридов.

Научная новизна работы. На примере хитозана, крахмала и арабиногалактана продемонстрированы универсальные возможности метода введения в структуру полисахаридов N-N незамещенных тетразольных циклов

посредством реакций цианоэтилирования исходных полисахаридов акрилонитрилом с последующим азидированием нитрильных групп цианоэтильных прекурсоров. Предложена методология универсального подхода формирования полимерных сеток (типа “conetworks”), построенных из цепочечных фрагментов, принадлежащих разнородным макромолекулам гидрофильных и гидрофобных, ионизирующихся и неионогенных, гибко- и жесткоцепных, а порой, и термодинамически не смешивающихся полимеров. Установлено, что при реакционном смешении термодинамически не смешивающихся полимеров полистирола с полиалкилметакрилатами, природа растворителя определяет количественные параметры процесса формирования парных полимеров, а также структуру и свойства образующейся пространственной сетки. Продемонстрировано, что метод реакционного смешения может быть успешно применен в синтезе гибридных полимерных сеток, сформированных из ковалентно связанных макромолекул синтетических карбоцепных полимеров и макромолекул гетероцепных тетразолированных полисахаридов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложен подход реакционного смешения полимеров с образованием сетчатых парных полимеров, базирующийся на реакции между «якорными» тетразольными и оксирановыми циклами, расположенными в разнородных макромолекулах случайным образом. Подобный подход позволяет осуществлять направленный синтез водосовместимых полимерных сеток, формирующих гидрогели полиэлектролитной и амфифильной природы. Продемонстрировано, что метод реакционного смешения может быть успешно применен для получения «умных» гидрогелевых систем с выраженными pH- и термочувствительными свойствами.

Методы исследования. Структуру использованных в работе тетразол- и оксирансодержащих полимеров и продуктов их реакционного смешения изучали с привлечением элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК спектроскопии, электронной микроскопии, гель-проникающей хроматографии, термогравиметрического анализа, вискозиметрии и потенциометрии.

Положения, выносимые на защиту:

- способ получения и свойства тетразолсодержащих полисахаридов;
- закономерности реакционного смешения термодинамически несовместимых полимеров – полистирола с полиалкилметакрилатами;
- методология синтеза водосовместимых сетчатых парных полимеров в системах: тетразолсодержащие полимеры – поли-*N*-винилпирролидон и лактамсодержащие полимеры – поли-1-винил-3-амино-1,2,4-триазол;
- закономерности формирования гибридных полимерных сеток на основе тетразолсодержащих полисахаридов;
- влияние низкомолекулярных солей на поведение полиэлектролитных и амфифильных гидрогелей парных полимеров.

Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается их хорошей воспроизводимостью, использованием в исследовании современных методов физико-химического анализа и

публикацией результатов исследования в высокорейтинговых научных журналах.

Апробация результатов и публикации

Основные результаты работы были представлены в виде докладов на научных конференциях: II Всероссийской школы-конференции, посвященной 100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ (Иркутск, 2018); VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (Пермь, 2019); Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020» (Москва, 2020); IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2020); XXX, XXXI, XXXII Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020, 2021, 2022); XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2022» (Суздаль, 2022).

Основное содержание работы изложено в 18 публикациях, в том числе в виде 4-х статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, индексируемых базой Web of Science и 1 статьи из перечня ВАК.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов, подготовке публикаций по теме исследования. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 152 страницах и содержит 51 рисунок, 14 таблиц и 237 источников литературы. Структура изложения включает введение, обзор литературы (глава 1), обсуждение результатов (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), заключение, выводы и список использованной литературы.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям и задачам, научной новизне, актуальности исследований, содержанию и методам исследования соответствует пунктам 3, 7, 9 паспорта специальности 1.4.3 – Органическая химия и пунктам 3, 4, 8, 9 паспорта специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности ИГУ (Задание № 4.5183.2017/8.9, Соглашение № 075-03-2020-176/3 (Минобрнауки РФ)), при финансовой поддержке РФФИ (проект р_а №17-43-380005, проект Аспиранты № 20-33-90023) и в рамках поддержки НИР молодых ученых ИГУ (гранты 2019, 2020, 2021, 2022 годов).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **«Введении»** отражена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на публичное представление, степень достоверности и апробация результатов. В **«Литературном обзоре»** рассмотрены подходы получения и свойства стимул-чувствительных гидрогелей, в том числе и на основе природных полимеров – полисахаридов. В **«Экспериментальной части»** описаны методы синтеза азол- и оксирансодержащих карбо- и гетероцепных полимеров, методология получения сетчатых парных полимеров, посредством реакционного смешения высокомолекулярных реагентов, и методы исследования получаемых сетчатых продуктов и гидрогелей на их основе. Основной раздел работы **«Результаты и их обсуждение»** состоит из 3 частей.

1. Синтез полимеров с тетразольными, аминотриазольными и оксирановыми «якорными» фрагментами

В качестве объектов исследования данной работы послужили карбо- и гетероцепные полимеры, содержащие в своей структуре тетразольные, аминотриазольные и оксиановые фрагменты (табл.1). Полистирол (ПС(ВТ)), полиметилметакрилат (ПММА(ВТ)), содержащие в структуре небольшие количества мономерных звеньев 5-винилтетразола (ВТ), полиметил- (ПММА(ВО)), полибутилметакрилат (ПБМА(ВО)), поли-N-винилпирролидон (ПВПД(ВО)), поли-N-винилкапролактam (ПВКЛ(ВО)), содержащие в структуре небольшие количества мономерных звеньев 2-(винилоксиэтокси)метилоксирана (ВО), и поли-1-винил-3-амино-1,2,4-триазол (ПВАТ) синтезировали радикальной (со)полимеризацией соответствующих мономеров. Сополимер 5-винилтетразола с акрилонитрилом эквимольного состава (ПВТ(АН)) получен азидированием полиакрилонитрила.

Тетразолилэтиловые эфиры хитозана (ТХТЗ), крахмала (ТКРХ), арабиногалактана (ТАГ), декстрана (ТЭД) и целлюлозы (ТЭЦ) были синтезированы посредством цепочки превращений, включающей реакцию нуклеофильного присоединения гидроксильных или аминогрупп (в случае хитозана) полисахарида к кратной связи акрилонитрила (цианоэтилирование) с последующей реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения азид-иона к нитрильной группе (трансформация нитрильных фрагментов в тетразольные циклы).

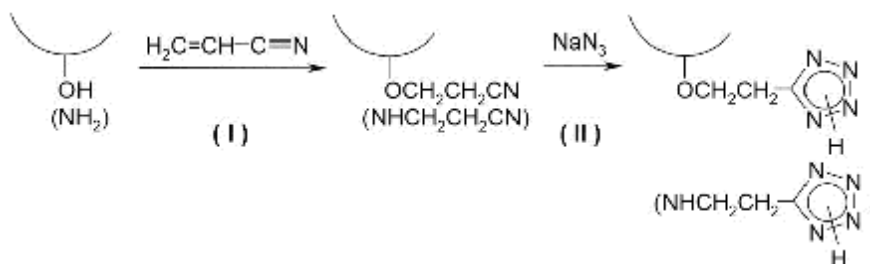
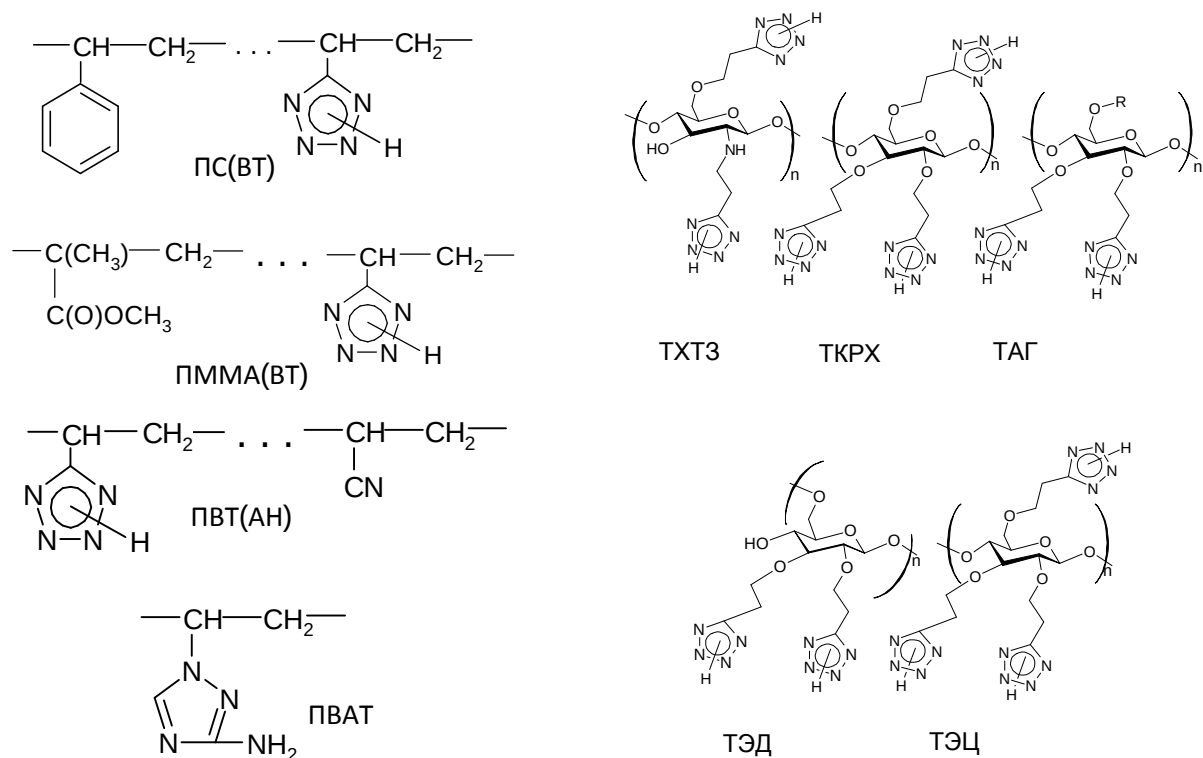
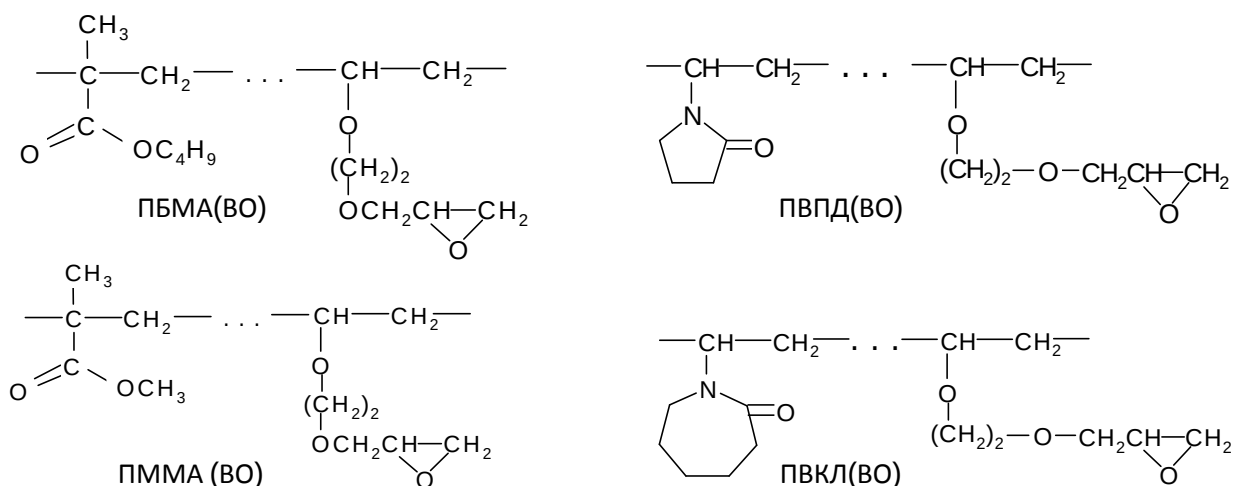


Таблица 1. Объекты исследования

Азолсодержащие полимеры



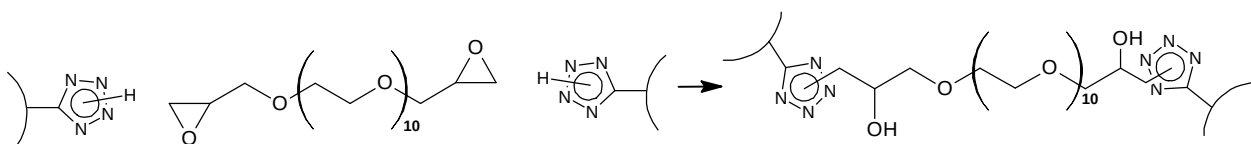
Оксирансодержащие полимеры



Отмечено, что обе стадии модификации исходных полисахаридов, характеризуются высокими степенями превращения функциональных групп (75 – 95%). Таким образом, указанный подход можно рассматривать, как универсальный, для синтеза тетразолсодержащих производных любых полисахаридов. Подобно другим карбо- и гетероцепным полимерам, содержащим в структуре N-H незамещенные тетразольные циклы, тетразолированные полисахариды проявляют свойства полиэлектролитов кислотной природы (pK_o 5.8–6.2).

2. Синтез сетчатых тетразолсодержащих полисахаридов реакцией с эпоксидной смолой

Присутствие в структуре модифицированных приведенным выше методом полисахаридов тетразольных циклов позволяет получать на их основе полимерные соединения сетчатого строения, способные к ограниченному набуханию в водных средах с образованием полиэлектролитных гидрогелей. Для формирования мостиков, связывающих макромолекулы в единую пространственную сетку, предложена реакция между N-H незамещенными тетразольными циклами полисахарида и оксирановыми циклами эпоксидной смолы на основе полиэтиленгликоля (ЭПЭГ).



Установлено, что строение макромолекулы тетразолированного полисахарида сказывается на процессе формирования полимерной сетки. Так, получить сетчатый полимер отверждением эпоксидной смолой сильно разветвленного ТАГ не удалось. Для реакций с участием других тетразолсодержащих полисахаридов времена начала формирования пространственной сетки (время потери текучести реакционной системой) лежат в широком диапазоне (табл. 2).

Таблица 2. Условия и результаты сшивания тетразолсодержащих полисахаридов эпоксидной смолой ЭПЭГ (ДМФА, $\Sigma C_{\text{пл}}$ 5 г/дл, 80 °С)

Тетразол-содержащий полисахарид (ТПС)	Массовое соотношение ЭПЭГ/ТПС	Время потери текучести, τ , ч	К _{наб} в воде при 25 °С	
			неионизованные образцы	ионизованные образцы
ТЭЦ	1:3	8	-	55
	1:5	12		
	1:10	21		
ТКРХ	1:3	26	68	101
	1:5	40	91	110
	1:10	45	-	172
ТХТЗ	1:3	5	215	490
	1:5	8	-	510
ТЭД	1:3	5,5	3	13
	1:5	6	4	32
	1:10	11,4	39	255

Ускорению процесса формирования пространственной сетки способствует увеличение доли сшивающего агента в реакционной системе. В результате

получаются сетчатые полимеры, склонные к ограниченному набуханию в воде с образованием гидрогелей. Полиэлектrolитный характер гидрогелей сетчатых тетразолированных полисахаридов проявляется в увеличении коэффициентов набухания с повышением температуры, в коллапсировании гидрогелей в присутствии в водной среде низкомолекулярных электролитов и в зависимости степеней набухания гидрогелей от pH окружающей среды с максимумом набухания в щелочной области (рис. 1).

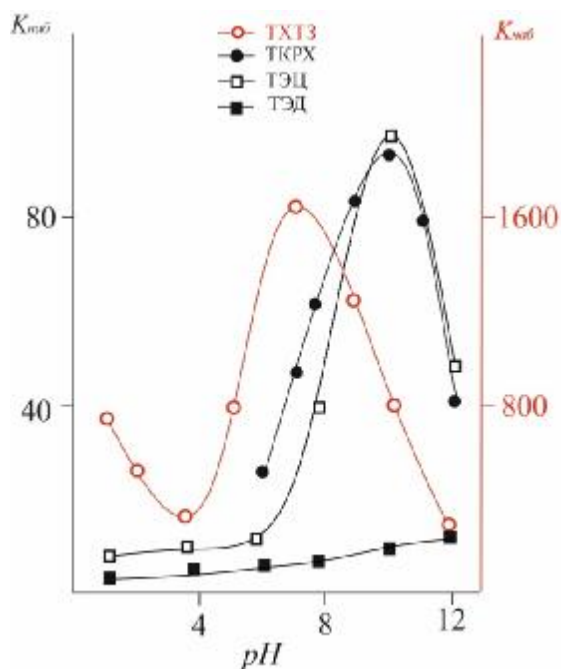


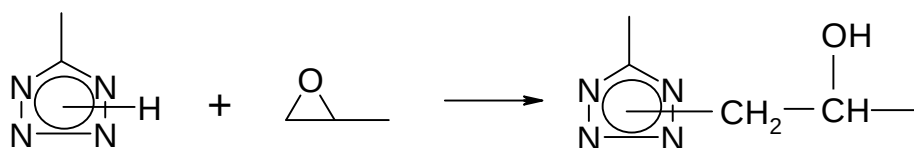
Рисунок 1. Степень набухания в воде сетчатых тетразолированных полисахаридов при 25 °С в зависимости от pH-среды

Полиамфолитный характер гидрогелей сетчатого ТХТЗ проявляется в возрастании степеней набухания еще и в кислой области, что обусловлено ионизацией остаточных аминогрупп хитозана.

Таким образом, продемонстрировано новое свойство, приобретаемое полисахаридами при введении в их структуру N-H незамещенных тетразольных циклов, а, именно, способность к сшиванию посредством реакции с оксирансодержащими соединениями с образованием сетчатых полимеров, гидрогели которых проявляют pH-чувствительные свойства.

3 Синтез сетчатых парных полимеров

Реакционное смешение высокомолекулярных соединений является способом получения сетчатых парных полимеров, пространственная сетка которых состоит из цепочечных фрагментов макромолекул совершенно различной природы. В данном разделе представлены различные варианты сочетания реагирующих полимеров: несовместимых друг с другом, ионогенных и неионогенных, гидрофильных и гидрофобных, гетеро- и карбоцепных полимеров. В основу процесса образования сетчатых парных полимеров, предложена реакция между «якорными» тетразольными и оксирановыми циклами, расположенными в разнородных макромолекулах случайным образом.



3.1 Реакционное смешение полистирола с полиалкил(мет)акрилатами

В качестве модельных систем реакционного смешения двух несмешивающихся полимеров было выбрано сочетание полистирола ПС(ВТ), содержащего небольшое количество «якорных» тетразольных фрагментов, с полиалкилметакрилатами ПММА(ВО) и ПБМА(ВО), макромолекулы которых содержат небольшие количества «якорных» оксирановых циклов (табл. 1).

Наличие «якорных» групп в структуре реагирующих макромолекул является не единственным обязательным условием образования парного полимера. Реагирующие полимеры должны иметь общий растворитель и обладать в нем соответствующей совместимостью, позволяющей приготовить реакционные смеси без фазового разделения. Для пар ПС(ВТ)–ПММА(ВО) и ПС(ВТ)–ПБМА(ВО) были выбраны ДМФА, толуол и ДХЭ, удовлетворяющие указанному требованию. Еще одним условием образования пространственной сетки при реакции между полимерами является формирование физической флуктуационной сетки зацеплений в исходном растворе смеси полимеров, что проявляется при переходе к режиму умеренно концентрированных растворов (область кроссовера), который характеризуется концентрацией кроссовера $C^* = 1.08/[\eta]$. Поэтому реакционное смешение полимеров во всех случаях проводили при суммарных концентрациях полимеров, превышающих концентрации кроссовера. При этом для систем ПС(ВТ)–ПММА(ВО) и ПС(ВТ)–ПБМА(ВО) во всех трех растворителях значения минимальной суммарной концентрации полимеров ($C_{\text{гел}}$), при которой процесс реакционного смешения сопровождается образованием геля (т.е. формированием сетки из ковалентносвязанных макромолекул), приблизительно в 2-3 раза превосходят величины C^* (табл. 3).

Таблица 3. Критические суммарные концентрации гелеобразования смесей полимеров (массовое соотношение 1:1, 80 °С)

Система	Растворители		
	ДМФА	Толуол	ДХЭ
ПС(ВТ)–ПММА(ВО)			
$[\eta]_{\text{адд}}^*$, дл/г	0.23	0.40	0.49
C^* , г/дл	4.7	2.7	2.2
$C_{\text{гель}}$, г/дл	10.0	7.0	5.0
ПС(ВТ)–ПБМА(ВО)			
$[\eta]_{\text{адд}}^*$, дл/г	0.25	0.29	0.32
C^* , г/дл	4.0	3.5	3.4
$C_{\text{гель}}$, г/д	10.0	10.0	10.0

*Аддитивное значение вязкости для смеси полимеров с массовым соотношением 1:1

Процесс формирования химической сетки при реакции между полимерами проявляется в потере текучести реакционной системой. Более быстрому образованию сетки способствует увеличение содержания «якорных» групп в макромолекулах реагирующих полимеров (рис. 2).

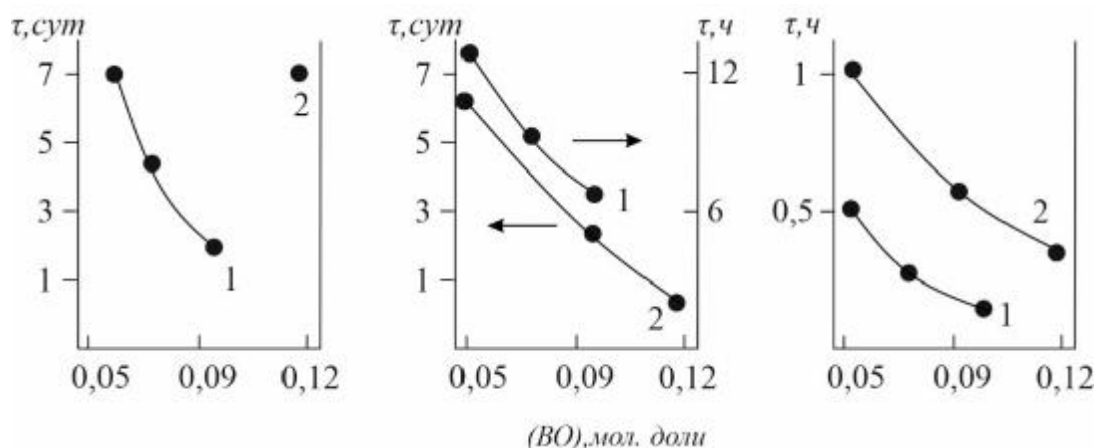


Рисунок 2. Время потери текучести τ реакционными системами ПС(ВТ)– ПММА(ВО) (1) и ПС(ВТ)–ПБМА(ВО) (2) в среде ДМФА, толуола и ДХЭ в зависимости от содержания звеньев ВО в полимерах. Условия реакции: ПС(ВТ; 0,02 мол. дол.):ПММА(ПБМА)(ВО) = 1 : 1; 80 °С.

Отмечено, что гелеобразование в среде ДХЭ наступает за существенно более короткий период (десятки минут), чем в толуоле (часы) или в ДМФА (сутки). Вероятно, это связано с лучшей совместимостью ПС с ПММА или ПБМА в ДХЭ, что способствует формированию более плотной флуктуационной сетки зацеплений разнородных макромолекул в исходной смеси. Природа использованного растворителя влияет и на свойства получаемых продуктов реакционного смешения. Получаемые пленочные образцы парных полимеров ПС(ВТ)–ПММА(ВО) представляют собой визуально совершенно однородные, прозрачные пленки. Однако парный полимер, полученный в среде ДМФА, проявляет две температуры стеклования, характерные для индивидуальных полимеров (табл. 4), что свидетельствует о существовании микрофазового разделения между несмешивающимися полимерами.

Таблица 4. Температуры стеклования смесей и парных полимеров ПС(ВТ)–ПММА(ВО)

Образец	Растворитель смешения	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$
ПС(ВТ, 0.02 мол. доли)		96
ПММА(ВО, 0.05 мол. доли)		115
Смесь ПС(ВТ) – ПММА(ВО)	ДМФА	95 и 110
	Толуол	96 и 115
	ДХЭ	94 и 112
Парный полимер ПС(ВТ)–ПММА(ВО)	ДМФА	92 и 104
	Толуол	99
	ДХЭ	-

В среде же толуола получается продукт с одной усредненной температурой стеклования, что указывает на однофазность получаемой пространственной сетки.

Таким образом, продемонстрирован вариант совмещения в одной полимерной структуре двух термодинамически не смешивающихся макроцепочечных фрагментов. Установлено, что природа растворителя,

выбранного для осуществления реакционного смешения, определяет совместимость полимеров в исходной реакционной смеси и, как следствие, степень связывания разнородных макромолекул и свойства получаемых парных полимеров.

3.2 Синтез и свойства сетчатых парных полимеров реакцией тетразолсодержащих полимеров с поли-N-винилпирролидоном

С целью получения водосовместимых рН- и термочувствительных сетчатых парных полимеров, проведено исследование процесса реакционного смешения оксирансодержащего полимера ПВПД(ВО) с тетразолсодержащими полимерами – ионогенным ПВТ(АН) и гидрофобным ПС(ВТ) (табл. 1). В случае сополимера ПВТ(АН) тетразольные циклы выполняют роль не только якорных групп, но и функциональных фрагментов, благодаря которым парные полимеры приобретают свойства полиэлектролитов кислотной природы.

В изученных системах процесс формирования пространственной сетки характеризовали двумя параметрами: временем потери текучести системой (τ) и выходом гель-фракции (т. е. выходом сетчатого парного полимера). В системах ПВПД(ВО) – ПС(ВТ) и ПВПД(ВО) – ПВТ(АН) ускорению процесса гелеобразования и возрастанию выхода гель-фракции способствует увеличение содержания «якорных» оксирановых фрагментов в модифицированном ПВПД(ВО), повышение суммарной концентрации полимеров и повышение температуры реакции (рис. 3).

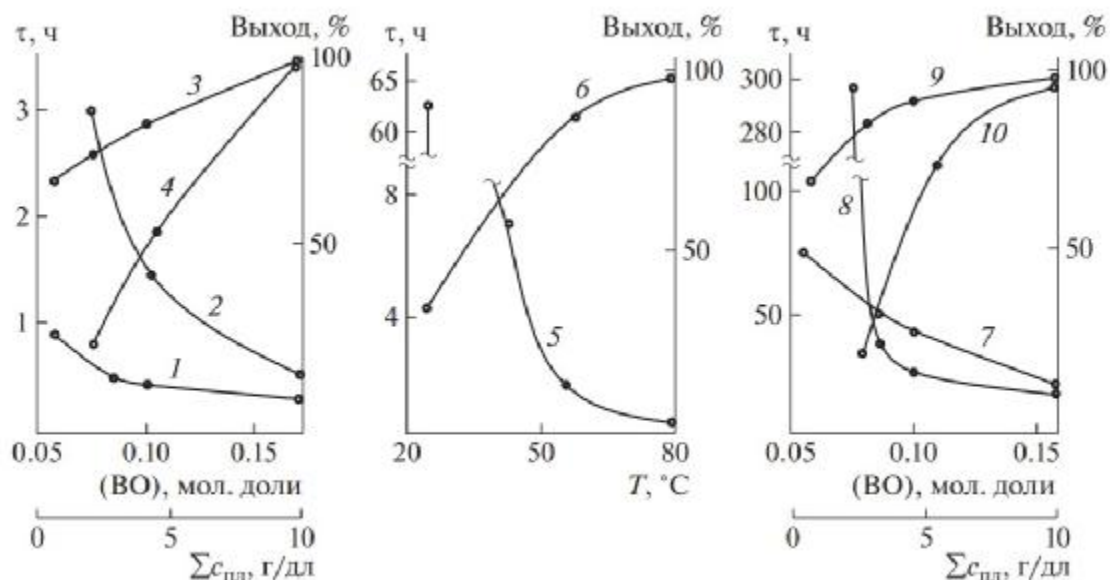


Рисунок 3. Время потери текучести t (1, 2, 5, 7, 8) и выход гель-фракции (3, 4, 6, 9, 10) в реакционных системах ПВПД(ВО)–ПВТ(АН) (1-6) и ПВПД(ВО)–ПС(ВТ) (7-10) в ДМФА в зависимости от мольного содержания звеньев ВО (1, 3, 7, 9), температуры реакции (5, 6) и суммарной концентрации компонентов (2, 4, 8, 10).

Вследствие лучшей совместимости ПВПД(ВО) с ПВТ(АН) времена потери текучести при реакции данной пары полимеров измеряются минутами или часами, в то время как для системы ПВПД(ВО)–ПС(ВТ) временные

характеристики гелеобразования измеряются сутками. Кроме того, образование сетчатого парного полимера при реакции ПВПД(ВО) с ПВТ(АН) отмечено при температурах ниже 80 °С (рис. 3).

В результате реакционного смешения в системах ПВПД(ВО) – ПС(ВТ) и ПВПД(ВО) – ПВТ(АН) образуются, соответственно амфифильные и полиэлектролитные сетчатые парные полимеры, склонные к ограниченному набуханию в ДМФА и в воде. Для обоих типов парных полимеров снижению степени набухания способствует увеличение содержания «якорных» оксирановых фрагментов в ПВПД(ВО), увеличение суммарной концентрации полимерных реагентов при синтезе и, в случае парного полимера ПВПД(ВО)–ПВТ(АН), увеличение в его структуре доли макромолекул ПВПД(ВО) (рис. 4).

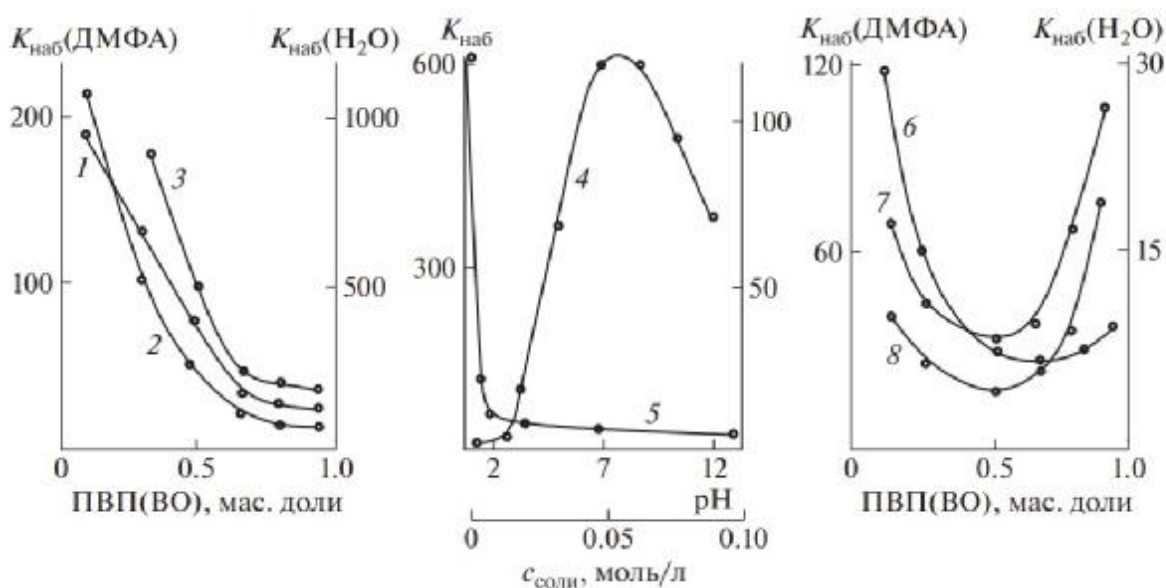


Рисунок 4. Степень набухания парных полимеров ПВПД(ВО)–ПВТ(АН) (1-5) и ПВПД(ВО)–ПС(ВТ) (6-8) в ДМФА (1, 6) при 25 °С, в воде при 25 (2, 4, 5, 7) и 60 °С (3, 8) в зависимости от массовой доли ПВПД(ВО) в парном полимере (1-3, 6-8), pH среды (4), концентрации Na_2SO_4 в водном растворе (5).

Ионизация макромолекул ПВТ(АН) способствует еще более существенному набуханию парных полимеров в водной среде с максимальным значением $K_{\text{наб}}$ образующихся гидрогелей при pH, равном 8,5 (рис. 4). Возрастание ионной силы водной среды, вызванное добавлением небольших количеств низкомолекулярной соли, наоборот, вызывает резкое коллапсирование гидрогелей (рис. 4). Таким образом, гидрогели на основе парных полимеров ПВПД(ВО)–ПВТ(АН) проявляют классические полиэлектролитные свойства, характеризующиеся высокой амплитудой изменения сорбционных свойств в зависимости от pH и ионной силы водной среды.

В случае амфифильных парных полимеров ПВПД(ВО)–ПС(ВТ) обнаружен экстремальный вид кривых с минимумом зависимости степени набухания от соотношения компонентов в полимерном продукте, даже в водной среде (рис. 4), что связано с формированием более жесткой пространственной сетки парного полимера, при эквивалентном соотношении реагентов при реакционном смешении полимеров. Кроме того, амфифильный

характер парных полимеров проявляется и в снижении сорбционной способности по отношению к воде с повышением температуры (рис. 4).

Представленный вариант реакционного смешения гидрофильного ПВПД с ионогенным ПВТ(АН) и гидрофобным ПС(ВТ) полимерами позволил получить водосовместимые сетчатые парные полимеры полиэлектролитной и амфифильной (типа “conetworks”) природы, обладающие рН- и термочувствительными свойствами.

3.3 Влияние низкомолекулярных солей на набухание полиэлектролитных и амфифильных гидрогелей тетразол- и лактамсодержащих парных полимеров

На свойства гидрогелей на основе ионогенных и амфифильных полимерных матриц существенное влияние оказывает присутствие в водной среде низкомолекулярных солей. В случае полиэлектролитных гидрогелей парного полимера ПВПД(ВО)–ПВТ(АН) присутствие Na_2SO_4 в воде уже в незначительной концентрации вызывает резкий коллапс геля (рис. 5). Причем, амплитуда изменения степени набухания в водно-солевом растворе возрастает с увеличением доли макромолекул ионогенного ПВТ(АН) в структуре парного полимера, а также при ионизации макромолекул ПВТ(АН).

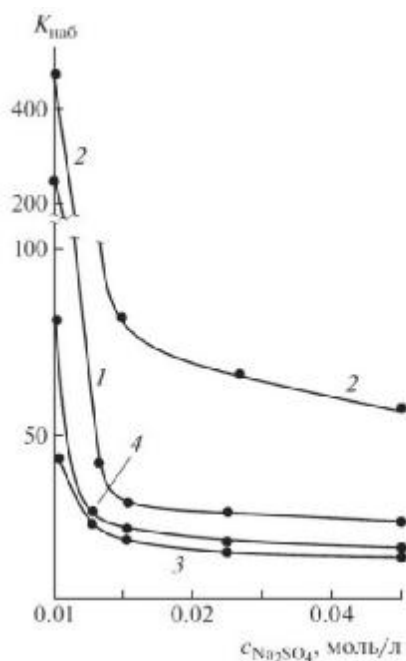


Рисунок 5. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВПД(ВО)–ПВТ(АН) состава 1:1 (1, 2) и 9:1 (3, 4) при 25 °C в водных растворах Na_2SO_4 в зависимости от концентрации соли в воде. Неионизованная (1, 3) и ионизованная форма парного полимера (2, 4).

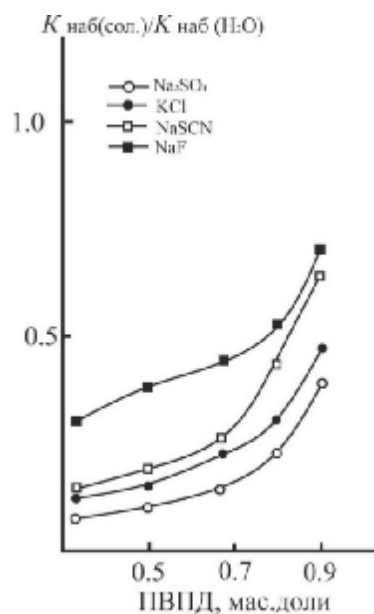


Рисунок 6. Отношение степеней набухания в водно-солевом растворе и чистой воде ($K_{\text{н}}(\text{сол.}) / K_{\text{н}}(\text{вода})$) гидрогелей парных полимеров ПВПД(ВО)–ПВТ(АН) при 25 °C в зависимости от массовой доли ПВПД в парном полимере. Концентрация соли в водно-солевом растворе 0.01 моль/л.

Аналогичное поведение гидрогелей парного полимера ПВПД(ВО)–ПВТ(АН) наблюдается и в присутствии в водном растворе других солей – KCl, NaF и NaSCN; отличие только в интенсивности эффекта уменьшения степени набухания гелей. Так, наиболее резкий коллапс полиэлектролитных гидрогелей

вызывает добавление Na_2SO_4 , в меньшей степени KCl и наименьший NaF (рис. 6). Причем, влияние всех указанных солей на набухание гидрогелей усиливается с увеличением доли макромолекул ионогенного ПВТ в структуре парного полимера.

Несколько неожиданным представляется влияние NaSCN на количественные стороны набухания гидрогелей парного полимера ПВПД(ВО)–ПВТ(АН). Роданид натрия относится к типу солей, которые оказывают на водные растворы гомополимеров ПВПД и ПВТ эффект улучшения совместимости растворителя и растворенного вещества (т.е. “всаливающий эффект”). Можно было ожидать возрастания водопоглощения при введении в водный раствор NaSCN . Вероятно, при изученных концентрациях вводимых солей в поведении гидрогелей превалирует их полиэлектролитная природа, обуславливающая коллапс гелей в присутствии низкомолекулярных электролитов.

Амфифильные гидрогели парных полимеров ПВПД(ВО) с ПС(ВТ) и ПММА(ВТ) с преобладанием в структуре макромолекул ПВПД также реагируют на присутствие низкомолекулярных солей, но при гораздо больших концентрациях солей и с меньшей амплитудой снижения степеней набухания, нежели полиэлектролитные гидрогели. Наиболее существенный коллапс гидрогелей проявляется в водных растворах Na_2SO_4 . В меньшей степени коллапс гидрогелей выражен в растворах KCl и, начиная с концентрации соли в водном растворе 0.25 моль/л, перестает изменяться (рис. 7).

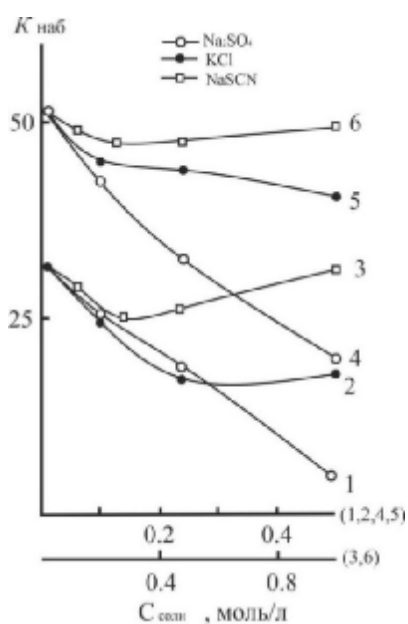


Рисунок 7. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВПД(ВО)–ПС(ВТ) (1-3) и ПВПД(ВО)–ПММА(ВТ) состава 9:1 (4-6) при 25 °С в водно-солевых растворах в зависимости от концентрации соли.

Зависимость же степени набухания гидрогелей в водном растворе NaSCN носит экстремальный вид с минимумом водопоглощения при 0.25 моль/л. Выше указанной концентрации NaSCN , начинает проявляться “всаливающий эффект” низкомолекулярной соли по отношению к парным полимерам, что способствует возрастанию водопоглощения гидрогелями.

Более интересным представляется реакция амфифильных гидрогелей парных полимеров ПВПД(ВО) с ПС(ВТ) и ПММА(ВТ) в водно-солевых средах на изменение температуры окружающей среды. В водных растворах Na_2SO_4 , начиная с концентрации соли 0.25 моль/л, для обоих типов гидрогелей проявляется скачкообразное уменьшение степеней набухания в диапазоне температур 35÷40 °С (рис. 8). С повышением концентрации соли резкий коллапс гидрогелей становится более выраженным, причем, для парного полимера ПВПД(ВО) с ПММА(ВТ) в большей степени. Вероятно, присутствие в водном растворе сульфата натрия

способствует не только усилению, но и проявлению кооперативности гидрофобных взаимодействий структурных фрагментов полимерной сетки при определенной температуре, что и приводит к резкому коллапсу гидрогеля. Подобный эффект резкого изменения характеристик полимерного тела (в данном случае степени набухания) при незначительном изменении внешних условий является характерной чертой, так называемых “умных” полимерных систем.

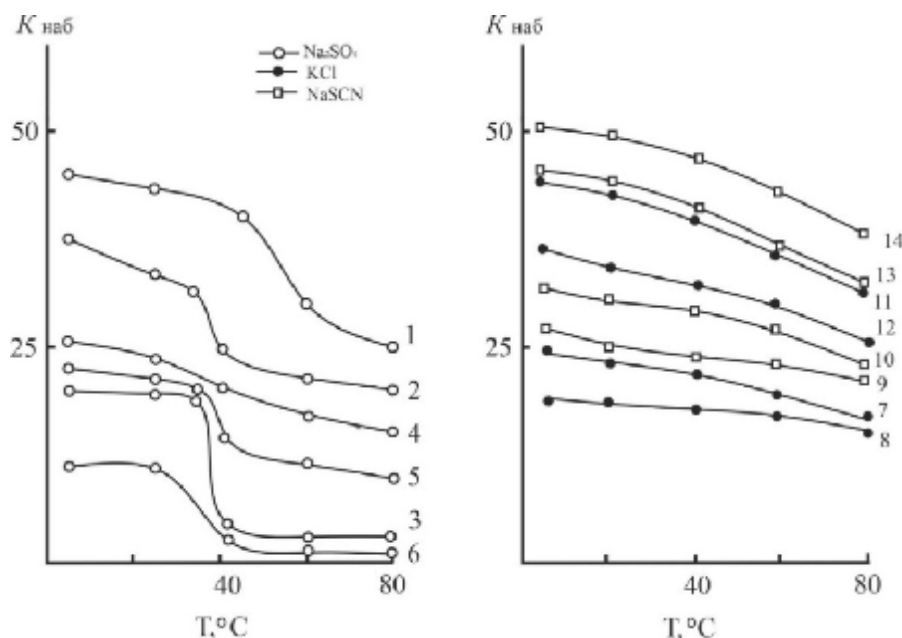
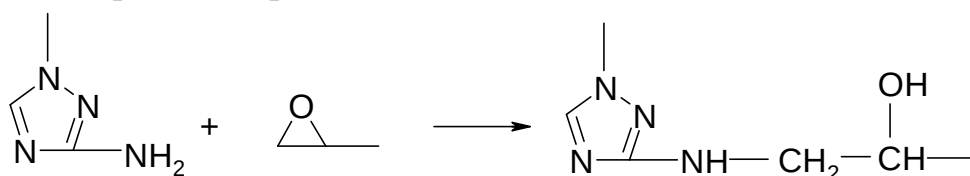


Рисунок 8. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВПД(ВО)–ПММА(ВТ) (1-3, 11-14) и ПВПД(ВО)–ПС(ВТ) состава 9:1 (4-6, 7-10) в водно-солевых растворах в зависимости от температуры среды. Концентрация растворов солей 0.1 (1, 4, 7, 11), 0.25 (2, 5, 9, 13), 0.5 (3, 6, 8, 12) и 1.0 моль/л (10, 14).

3.4 Парные полимеры с лактамными и триазольными циклами и поведение их гидрогелей в водных средах

Сетчатые парные полимеры, получаемые реакционным смешением водорастворимых линейных полимеров с лактамными (пирролидоновым и капролактамным) и amino-1.2.4-триазольными циклами в структуре могут представлять интерес при создании мягких биосовместимых материалов или матриц направленной доставки лекарственных субстанций в живом организме. Для синтеза парных полимеров использовали образцы ПВПД(ВО) и ПВКЛ(ВО) и ПВАТ (табл. 1). Аминогруппа в триазольном фрагменте ПВАТ служит в качестве «якорной» функциональной группы и для осуществления процесса реакционного смешения с модифицированными соответствующим образом ПВПД и ПВКЛ посредством реакции:



При взаимодействии полимерных реагентов - ПВПД(ВО) или ПВКЛ(ВО) с ПВАТ в водной среде образование парных полимеров с высокими выходами протекает уже при комнатной температуре (табл. 5).

Таблица 5. Условия и результаты синтеза парных полимеров в воде

Система (массовое соотношение)	$\Sigma C_{\text{пл}}$, г/дл	Т, °С	τ , ч	% гель- фракции	$K_{\text{наб}}$ при 25 °С	
					в воде	в ДМФА
ПВПД(ВО) – ПВАТ (1:1)	10	25	14	91	200	-
	10	80	3	98	111	18
ПВКЛ(ВО) – ПВАТ (1:1)	5	25	28	88	175	-
	10	25	16	95	30	5
ПВКЛ(ВО) – ПВАТ (2:1)	10	25	20	93	40	14

Вода является общим растворителем для реагирующих полимеров, обеспечивая гомогенность реакционной системы на протяжении всего процесса. Еще одним преимуществом водной среды является то, что в результате получают гидрогели парных полимеров, не требующие дополнительных операций по удалению органического растворителя. В результате реакционного смешения в обеих парах линейных полимеров получены сетчатые парные полимеры, способные к образованию стабильных в водной среде, оптически прозрачных гидрогелей. Причем, при идентичных условиях получения степень набухания парных полимеров ПВПД(ВО) – ПВАТ выше, чем для парных полимеров на основе ПВКЛ(ВО) (таб. 5). В то же время, гидрогели парных полимеров ПВКЛ(ВО) – ПВАТ проявляют более выраженную термочувствительность, чем у гидрогеля парного полимера ПВПД(ВО) – ПВАТ (рис. 9). Несмотря на основные свойства аминотриазольного цикла (pK_{BH^+} аналога мономерного звена ПВАТ равна 4.29) рН-чувствительных свойств гидрогели парных полимеров ПВПД(ВО)–ПВАТ и ПВКЛ(ВО)–ПВАТ не проявляют.

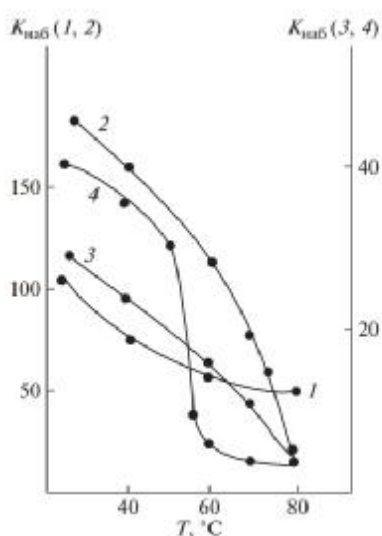


Рисунок 9. Степень набухания парных полимеров ПВПД(ВО)–ПВАТ (1) и ПВКЛ(ВО)–ПВАТ состава 1:1 (2, 3) и 2:1 (4) в воде в зависимости от температуры. Условия получения парных полимеров: $\Sigma C_{\text{пл}} = 10$ (1, 3, 4) и 5 г/дл (2); $T = 80$ (1) и 25 °С (2-4).

Присутствие в водной среде, уже в незначительной концентрации KCl, Na₂SO₄ и NaSCN вызывает резкий коллапс гидрогелей. Однако для гидрогелей парного полимера ПВПД(ВО) – ПВАТ при дальнейшем повышении концентрации соли отмечен рост сорбционной способности, приближающейся к бессолевой среде (рис. 10). Неожиданный результат, учитывая различное воздействие разных по природе низкомолекулярных солей на водные растворы линейных лактамсодержащих полимеров.

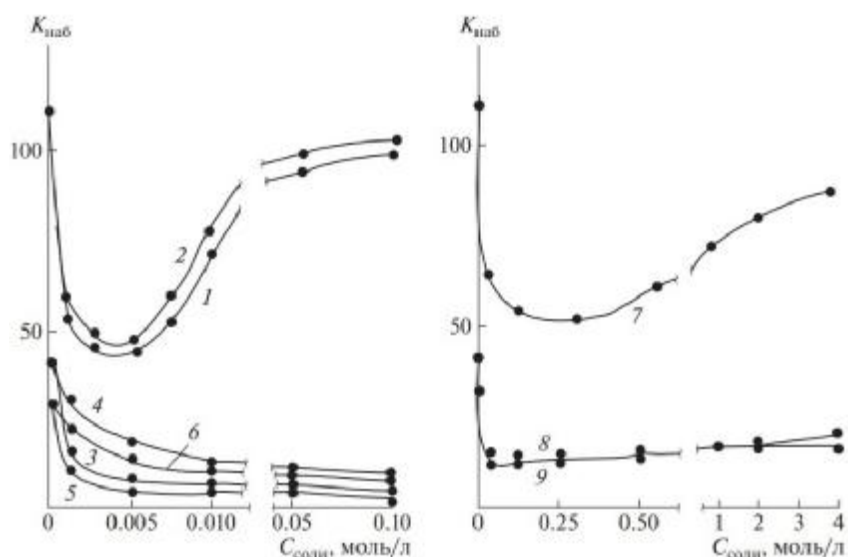


Рисунок 10. Степень набухания парных полимеров ПВПД(ВО)–ПВАТ (1, 2, 7) и ПВКЛ(ВО)–ПВАТ состава 2:1 (3, 4, 8) и 1:1 (5, 6, 9) при 25 °С в водных растворах Na_2SO_4 (1, 3, 5), KCl (2, 4, 6) и NaSCN (7-9) в зависимости от концентрации солей в воде. Условия получения парных полимеров: $\Sigma C_{\text{ПЛ}} = 10$ г/дл; $T = 80$ (1, 2, 7) и 25 °С (3-6, 8, 9).

Возможно, присутствие в структуре парных полимеров цепочечных фрагментов ПВАТ, наряду с эффектом осмотического давления малых ионов, нивелирует различное влияние “всаливающих” и “высаливающих” солей на термодинамическую совместимость полимерной сетки с растворителем, тем самым, и на сорбционные характеристики гидрогелей. Существенное снижение степеней набухания парных полимеров происходит при замене общего для обоих компонентов (исходных линейных полимеров) растворителя на жидкость, являющейся растворителем только для одного участника реакционного смешения. Так, помещенные в ДМФА (не является растворителем для ПВАТ) гидрогели парных полимеров по мере замещения воды на ДМФА в полимерной матрице коллапсируют в 3÷6 раз (табл. 5).

Таким образом, отличия характера и амплитуды изменения степеней набухания гидрогелей парных полимеров на основе ПВПД и ПВКЛ при варьировании характеристик водной среды во многом определяется различием гидрофильно-гидрофобного баланса в пирролидоновом и капролактамом циклах.

3.5 Реакционное смешение с участием тетразолсодержащих полисахаридов и свойства парных полимеров

Реакционное смешение тетразолсодержащих полисахаридов с оксирансодержащими полимерами позволило получить гибридные полимерные сетки, состоящие из разнородных цепочечных фрагментов макромолекул гетеро- и карбоцепных полимеров. В качестве полимерных реагентов были использованы образцы ТХТЗ, ТКРХ, ТЭЦ, ТЭД, гидрофильный полимер ПВПД(ВО) и гидрофобный – ПММА(ВО) (табл. 1).

Как и при реакционном смешении гибкоцепных полимеров взаимодействие жестко- и гибкоцепного полимеров сопровождается гелеобразованием реакционной системы. Однако выход гель-фракции, который не превышает 90 %, в целом ниже аналогичных при взаимодействии гибкоцепных полимеров. При реакционном смешении ТХТЗ, ТКРХ и ТЭЦ с ПВПД(ВО) формирование сетки и гелеобразование реакционной смеси

протекает за гораздо более короткий промежуток времени, чем при реакции с ПММА(ВО) в идентичных условиях (табл. 6). Как и при реакционном смешении с участием только гибкоцепных полимеров, в системах с тетразолированными полисахаридами образуются сетчатые парные полимеры, склонные к ограниченному набуханию в жидкостях различной природы. Если степени набухания в ДМФА парных полимеров тетразолированных полисахаридов с ПВПД(ВО) и ПММА(ВО), можно сказать, соизмеримы, то по отношению к воде сорбционные свойства парных полимеров, содержащих макромолекулы ПВПД(ВО) существенно выше, даже в неионизованном состоянии. Ионизация тетразольных циклов способствует повышению водопоглощения парных полимеров на основе ПВПД(ВО) и гораздо меньшей степени сказывается для полимерных сеток, содержащих цепочечные фрагменты ПММА.

Таблица 6. Условия и результаты реакции в системе тетразолсодержащий полисахарид – ПВПД(ПММА)(ВО) (ДМФА, $\Sigma C_{\text{пл}} = 10$ г/дл, 80 °С)

Система	Массовое соотношение полимеров	Время потери текучести, ч	Выход гель-фракции, %	К _{наб} в при 25 °С		
				ДМФА	Вода	
					неионизованные образцы	ионизованные образцы*
ТЭЦ-ПВПД	1:1	0,6	86	21	23	47
	1:2	1,5	51	15	21	38
	1:4	2,5	43	17	17	21
ТКРХ-ПВПД	1:1	1	90	32	49	124
	1:2	1,5	88	55	90	225
	1:4	2,5	60	130	178	414
ТХТЗ-ПВПД	4:1	0,5	81	16	18	-
	2:1	1,0	77	16	18	-
	1:1	0,6	76	31	17	54
	1:2	0,5	76	29	20	-
	1:4	1,0	73	52	48	-
ТЭД-ПВПД	2:1	23	48	312	281	1181
	1:1	27	75	99	96	380
	1:2	6	79	46	58	228
ТЭЦ-ПММА	4:1	31	47	-	-	19
	2:1	23	63	-	-	15
	1:1	9	76	17	-	13
ТКРХ-ПММА	1:1	144	69	134	9	28
ТХТЗ-ПММА	4:1	24	59	157	8	17
	2:1	23	67	192	11	13
	1:1	25	89	51	9	10
ТЭД-ПММА	4:1	96	45	787	7	26
	1:1	18	80	54	1	10

*Ионизованные переводом тетразольных циклов в форму натриевой соли

Гидрогели на основе парных полимеров тетразолсодержащих полисахаридов относятся к рН-чувствительным системам с максимальным водопоглощением в щелочной области (рН ~ 10) (рис. 11). Для более гидрофильных полимерных сеток с макромолекулярными цепями ПВПД(ВО) в структуре характерна более выраженная амплитуда изменения степени набухания при варьировании рН среды. Полиамфолитная природа парных полимеров на основе ТХТЗ проявляется в способности набухать и в щелочной среде вследствие ионизации тетразольных фрагментов, и в кислой среде за счет ионизации аминогрупп хитозана. Однако проявление последнего эффекта существенно менее выражено, чем у гидрогелей на основе ТХТЗ, сшитого эпоксидной смолой (раздел 2).

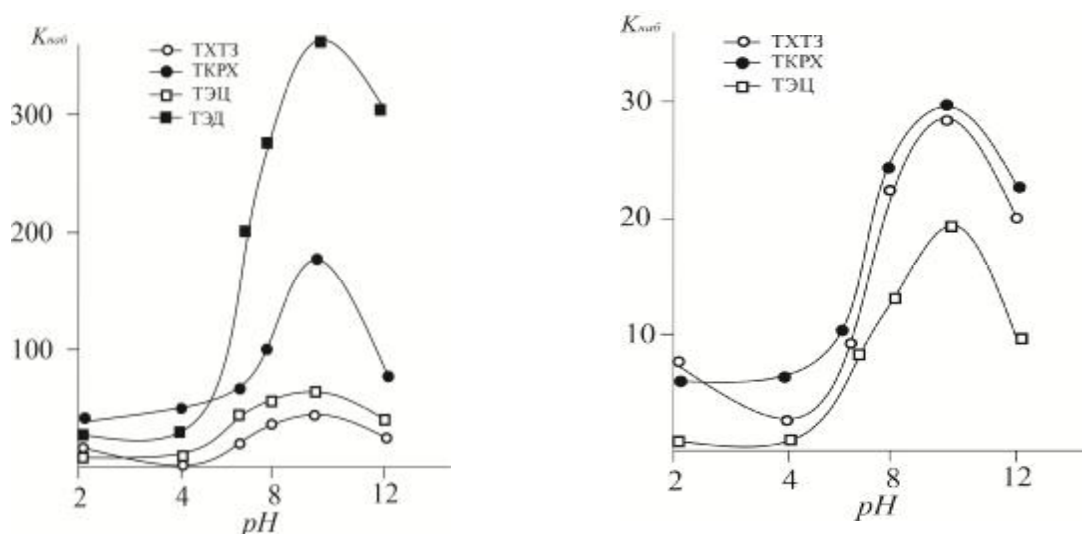


Рисунок 11. Степень набухания гидрогелей парных полимеров тетразолированных полисахаридов с ПВПД(ВО) (а) и ПММА(ВО) (б) при 25 °С в зависимости от рН водной среды.

Таким образом, продемонстрирован еще один вариант синтеза полимерных сеток на основе полисахаридов. Как и в случае гибкоцепных тетразолсодержащих полимеров, метод реакционного смешения с участием жесткоцепных тетразолированных полисахаридов (декстрана, хитозана, крахмала, целлюлозы) позволяет получать сетчатые парные полимеры, которые при набухании в воде образуют стимул-чувствительные полиэлектролитные гидрогели.

ВЫВОДЫ

1. На примере хитозана, крахмала и арабиногалактана продемонстрированы универсальные возможности метода введения в структуру полисахаридов N-H незамещенных тетразольных циклов посредством реакции цианоэтилирования полисахаридов акрилонитрилом с последующим азидированием нитрильных групп цианоэтильных прекурсоров. Присутствие гетероциклического функционального фрагмента сопровождается критическим изменением свойств природных полимеров: меняется растворимость, приобретаются свойства полиэлектролитов кислотной природы

(для тетразолированного хитозана – полиамфолитные свойства). Появляются новые возможности дальнейшей модификации полимеров, в частности, получения водосовместимых рН-чувствительных сетчатых полимеров посредством сшивания тетразолированных полисахаридов эпоксидными смолами.

2. Предложена методология универсального подхода формирования полимерных сеток (типа “conetworks”), построенных из цепочечных фрагментов, принадлежащих разнородным макромолекулам гидрофильных и гидрофобных, ионизирующихся и неионогенных, гибко- и жесткоцепных, а порой, и термодинамически не смешивающихся полимеров. Посредством реакционного смешения полимеров, в структуре которых содержатся «якорные» тетразольные (аминотриазольные) и оксирановые фрагменты, расположенные в разнородных макромолекулах случайным образом, получены сетчатые парные полимеры полиэлектролитной и амфифильной природы.

3. Установлено, что при реакционном смешении термодинамически не смешивающихся полимеров (полистирола с полиалкилметакрилатами, содержащих, соответственно, «якорные» тетразольные и оксирановые циклы) природа растворителя, выбранного для осуществления реакции, обуславливает определенную совместимость полимеров в исходной реакционной смеси, определяющую количественные параметры процесса формирования парных полимеров, а также структуру и свойства образующейся пространственной сетки.

4. Изучены закономерности реакционного смешения оксирансодержащих поли-*N*-винилпирролидона и поли-*N*-винилкапролактама с аминотриазол- и тетразолсодержащими полимерами ионогенной, гидрофильной и гидрофобной природы. Получены водонабухающие сетчатые парные полимеры полиэлектролитной природы (система ПВПД(ВО) – ПВТ(АН)), гидрогели на основе которых проявляют ярко выраженную чувствительность к изменению рН и ионной силы окружающей среды, а также сетки амфифильной природы (системы ПВПД(ВО)–ПС(ВТ), ПВПД(ВО)–ПММА(ВТ) и ПВКЛ(ВО)–ПВАТ), гидрогели которых обладают термочувствительностью. Причем, при определенных условиях переход гидрогелей из набухшего в скollapsed состояние протекает в узком температурном диапазоне, что соответствует поведению «умных» полимерных систем.

5. Продемонстрировано, что метод реакционного смешения может быть успешно применен в синтезе гибридных полимерных сеток, сформированных из ковалентно связанных макромолекул синтетических карбоцепных полимеров (ПВПД и ПММА) и макромолекул гетероцепных тетразолированных полисахаридов (ТКРХ, ТХТЗ, ТЭЦ и ТЭД). Гидрогели на основе полученных сетчатых парных полимеров проявляют полиэлектролитный характер с выраженными рН-чувствительными свойствами. Причем, гидрогели парных полимеров на основе ТХТЗ проявляют полиамфолитную природу.

Публикации по теме диссертации:

1. Кижняев В. Н. Макромолекулярные реакции между оксиран- и карбоксилсодержащими полимерами/ В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова** // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2019. – №. 1. – С. 38-48.
2. Кижняев В. Н. Синтез и свойства сетчатых парных полимеров на основе поли-N-винилпирролидона/ В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова** // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62. – № 5. – С. 356-363.
3. Кижняев В. Н. Реакционное смешение полистирола с полиалкил(мет)акрилатами и свойства получаемых парных полимеров / В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова**// Актуальные проблемы науки Прибайкалья: Сборник статей / Ответственные редакторы И.В. Бычков, А.Л. Казаков. – Иркутск: Иркутский государственный университет, 2020. – С. 113-118.
4. Pokatillov F. Synthesis and properties of tetrazole-containing polyelectrolytes based on chitosan, starch, and arabinogalactan/ F. Pokatillov, **Н. Akamova**, V. Kizhnyaev //e-Polymers – 2022. – V. 22, N. 1, P. 203-213.
5. Кижняев В. Н. Влияние низкомолекулярных солей на набухание полиэлектролитных и амфифильных гидрогелей парных полимеров поли-N-винилпирролидона/ В. Н. Кижняев, **Е. В. Акамова**, Ф. А. Покатилов, О. А. Эдельштейн // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2022. – Т. 64. – № 3. – С. 171-178.
6. Кижняев В. Н. Поведение в водных средах гидрогелей парных полимеров с лактамными и триазольными циклами/ В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова**, О. А. Эдельштейн // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2022. – Т. 64. – № 2. – С. 120-126.
7. **Акамова Е. В.** Гидрогелевые системы на основе тетразолсодержащих полисахаридов/ **Е. В. Акамова**, В. С. Мясникова, Ф. А. Покатилов //XXX Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». — Екатеринбург, 2020. – Издательство Уральского университета, 2020. – С. 50-50.
8. **Акамова Е. В.** Макромолекулярные реакции карбо-и гетероцепных тетразолсодержащих полимеров/ **Е. В. Акамова**, В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов //XXXII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». — Екатеринбург, 2022. – Издательство Уральского университета, 2022. – С. 19-19.
9. Шакирова А. А. Сорбционная способность тетразолсодержащих биополимеров на основе хитозана по отношению к ионам палладия (2+) / А. А. Шакирова, **Е. В. Акамова**, Л. П. Шаулина //Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы. – 2020. – С. 156-157.
10. Кашапова Р. И. Сорбционное концентрирование ионов благородных металлов тетразолсодержащим хитозаном/ Р. И. Кашапова., А. А. Шакирова, **Е. В. Акамова**, Л. П. Шаулина //XXX Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии».

— Екатеринбург, 2020. – Издательство Уральского университета, 2020. – С. 102-102.

11. Кижняев В. Н. Синтез и свойства сополимеров на основе парных полимеров/ В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова** //Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ" Полимеры-2020". – 2020. – С. 374-374.

12. **Акамова Е. В.** Гидролитическая устойчивость тетразолсодержащих полисахаридов/ **Е. В. Акамова**, В. С. Мясникова, Ф. А. Покатилов //XXXI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». — Екатеринбург, 2021. – Издательство Уральского университета, 2021. – С. 12-12.

13. **Акамова Е. В.** Синтез тетразолсодержащих производных крахмала, арабиногалактана и хитозана/ **Е. В. Акамова**, Ф. А. Покатилов //Вестник Иркутского университета. – 2018. – №. 21. – С. 265-266.

14. **Акамова Е. В.** Новый тип тетразолсодержащих гетероцепных полиэлектролитов/ **Е. В. Акамова**, Ф. А. Покатилов, В. Н. Кижняев //Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ" Полимеры-2020". – 2020. – С. 359-359.

15. Шакирова А. А. Биополимер на основе хитозана как комплексообразующий сорбент для извлечения благородных металлов/ А. А. Шакирова, Р. И. Кашапова, **Е. В. Акамова**, Л. П. Шаулина //Вестник Иркутского университета. – 2020. – №. 23. – С. 279-279.

16. Кижняев В. Н. Эпоксидные соединения, как сшивающие агенты тетразолсодержащих полимеров / В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова**, В. С. Мясникова // Олигомеры-2022: Сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов, Суздаль, 19–24 сентября 2022 года / Отв. редактор М.П. Березин. Том 2. – Москва-Суздаль-Черноголовка: Общество с ограниченной ответственностью "Сам Полиграфист", 2022. – С. 126.

17. **Акамова Е. В.** Синтез биополимеров на основе хитозана, арабиногалактана, крахмала посредством введения в их структуру N-H незамещенного тетразольного цикла/ **Е. В. Акамова**, Ф. А. Покатилов // Сборник докладов II Всероссийской школы-конференции, посвященной 100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ БШКХ-2018, 24-28 сентября 2018 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ» – Иркутск: Изд-во «Оттиск», 2018. – С.13

18. **Акамова Е. В.** Тетразолсодержащие полисахариды/ **Е. В. Акамова**, Ф. А. Покатилов, Л. П. Шаулина // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934 - 2000): Сб. тезисов / под ред. Г.В. Черновой; Институт технической химии УрО РАН - филиал ПФИЦ УрО РАН. – Пермь, 2019. – С.12